

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **10-139588**

(43)Date of publication of application : **26.05.1998**

(51)Int.Cl. **C30B 25/02**  
**C30B 25/18**  
**H01L 21/205**  
**H01L 33/00**  
**H01S 3/18**

(21)Application number : **08-287727**

(71)Applicant : **SHARP CORP**

(22)Date of filing : **30.10.1996**

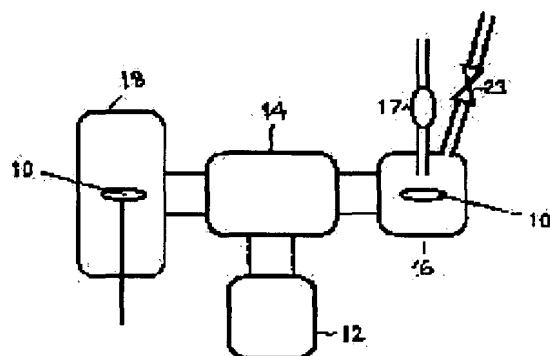
(72)Inventor : **WATANABE MASANORI**

### (54) VAPOR PHASE GROWING METHOD OF COMPOUND SEMICONDUCTOR, VAPOR PHASE GROWING DEVICE AND PRODUCTION OF COMPOUND SEMICONDUCTOR ELEMENT

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable to an irradiating method of hydrogen to remove impurities on the surface of a semiconductor to an MOCVD method.

**SOLUTION:** A hydrogenated gas of nonmetal element (hydrogenated element of V or VI group) which constitutes a compound semiconductor is supplied as an atmosphere gas. The gas is activated to produce atomic or ionic hydrogen to irradiate the surface of a wafer so as to purify the surface. In this process, the total pressure is preferably controlled to between  $\geq 3 \times 10^{-6}$  atm and  $\leq 1/300$  atm. After the treatment with active hydrogen in the hydrogenated nonmetal (V or VI group) atmosphere, a normal MOCVD growing carried out under  $\geq 1/100$  atm (7.6Torr).



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-139588

(43)公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 3 0 B 25/02		C 3 0 B 25/02	Z
25/18		25/18	
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205	
33/00		33/00	A
H 0 1 S 3/18		H 0 1 S 3/18	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁)			

(21)出願番号 特願平8-287727

(22)出願日 平成8年(1996)10月30日

(71)出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 渡辺 昌規

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

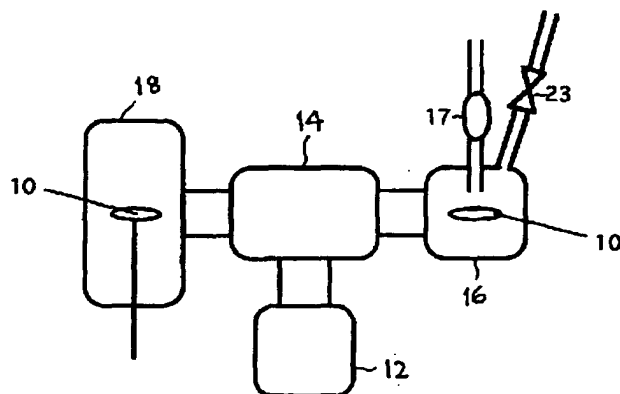
(74)代理人 弁理士 梅田 勝

(54)【発明の名称】 化合物半導体の気相成長方法、気相成長装置、及び化合物半導体素子の製造方法

(57)【要約】

【課題】 表面の不純物を取り除くための活性水素を照射する方法をMOCVD法に対して適用可能とする。

【解決手段】 本発明では、雰囲気ガスとして化合物半導体を構成する非金属元素の水素化物ガス(V族あるいはVI族水素化物)を供給し、活性化して原子状あるいはイオン状になった水素をウェハ表面に照射して、表面の清浄化を行う。このときの全圧力は $3 \times 10^{-6}$ 気圧以上 $1/300$ 気圧以下が望ましい。この非金属(V族あるいはVI族)水素化物雰囲気下での活性水素処理の後、 $1/100$ 気圧(7.6 Torr)以上の圧力にして通常のMOCVD成長を行う。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化合物半導体基板もしくは化合物半導体膜を形成した基板に、化合物を構成する非金属元素を含む水素化物ガスの導入のもと活性水素を照射し、該後、前記基板上に1/100気圧以上の圧力にしてMOCVD法による成長を行うことを特徴とする化合物半導体の気相成長方法。

【請求項2】 前記活性水素を照射する際の圧力が $3 \times 10^{-6}$ 気圧以上1/300気圧以下であることを特徴とする請求項1の化合物半導体の気相成長方法。

【請求項3】 前記化合物を構成する非金属元素を含む水素化物ガスは、アルシン、ターシャリブチルアルシン、ホスフィン、ターシャリブチルホスフィン、アンモニア、水素化セレン、又は硫化水素であることを特徴とする請求項1の化合物半導体の気相成長方法。

【請求項4】 前記活性水素の処理は、ウェハを300℃以上800℃以下で行うことを特徴とする請求項1の化合物半導体の気相成長方法。

【請求項5】 化合物半導体基板もしくは化合物半導体膜を形成した基板に、化合物を構成する非金属元素を含む水素化物ガスの導入のもと活性水素を照射する活性水素処理室、及び前記活性水素が照射された基板が搬送されて、前記基板上に1/100気圧以上の圧力にしてMOCVD法による成長を行うMOCVD反応室と、を有してなることを特徴とする化合物半導体の気相成長装置。

【請求項6】 活性水素を発生させる活性水素発生器と、MOCVD法による成長を行うMOCVD反応室と、を有してなり、前記活性水素発生器は前記MOCVD反応室に付随して設置され、前記MOCVD反応室において、化合物半導体基板もしくは化合物半導体膜を形成した基板に、前記化合物を構成する非金属元素を含む水素化物ガスを導入し活性水素を照射した後、MOCVD反応室の圧力を1/100気圧以上にしてMOCVD成長を行う化合物半導体の気相成長装置。

【請求項7】 少なくとも2回以上のMOCVD成長法による半導体形成の工程を含む化合物半導体素子の製造方法において、2回目以降の再成長に先立ち、雰囲気ガスとして化合物半導体を構成する非金属元素の水素化物ガスを供給し、活性化して原子状あるいはイオン状になった水素を半導体基板表面に照射して、先の成長表面の清浄化が行い、この後、前記基板上に1/100気圧以上の圧力にしてMOCVD法による再成長を行うことを特徴とする化合物半導体素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、LED、半導体レーザ、HEMT、HBT、MMICなどの半導体素子の製造に用いられる化合物半導体の気相成長方法、気相成長装置、及び化合物半導体素子の製造方法に関する。

2

## 【0002】

【従来の技術】MOCVD法（有機金属気相化学成長法）は、良好な結晶の各種化合物半導体を量産性よく製造できる技術として、今日幅広く用いられている。

【0003】この技術を用いて例えばAlGaAs系半導体レーザを作製する際、次のような工程を行うのが一般的である。

【0004】1. 1回目成長：GaAs基板をMOCVD反応室に入れ、高温にした後GaAsとAlGaAsの積層構造を成長する。

【0005】2. パターン形成：基板をMOCVD反応室から取り出し、フォトリソグラフィによりAlGaAs膜の一部をエッチングし、導波路となるストライプ溝あるいはストライプリッジを形成する。

【0006】3. 2回目成長：基板をMOCVD反応室に入れ、高温にした後、ストライプ溝あるいはストライプリッジ上に再度AlGaAs、GaAsを成長し、ストライプ構造を完成させる。

【0007】また、必要に応じて3回目成長を行う。

【0008】このような成長を行う際、下地の表面状態が特に重要である。1回目成長においてはGaAs基板表面上に成長を行うが、GaAs表面上に吸着した不純物元素は高温雰囲気中で脱離するため、実用上十分良好な膜を成長することができる。一方2回目以降の成長（1回目でない成長を再成長と呼ぶ）では、ストライプ構造が形成されたために、一般にAlGaAsとGaAsが混在する表面上に半導体結晶を成長する必要がある。この場合、特にAlGaAsは酸素などの不純物元素との結合力が強いので、単に高温にするだけでは完全には除去できず、そのため再成長層の結晶品質が十分でない。この結果、不良の発生が生じることがあり、また素子の寿命が十分でなかった。また、再成長界面の状態が悪いことによる影響を回避する素子構造を採用する必要があるため、工程の複雑化や性能の低下の要因となっていた。

【0009】このような表面の不純物を取り除く方法として活性水素を照射する方法が、例えば特開平1-301584公報に開示されている。この方法は、As雰囲気中で圧力が $10^{-3}$ Torr以下の高真空中で活性水素を供給し、表面上の不純物を除去している。

## 【0010】

【解決しようとする課題】しかし、この方法は高真空中にする必要があることから、MBE（分子線エピタキシー）法に対して適用はできても、MOCVD法に対して適用できなかった。活性水素処理を高真空中で行う理由は2つある。1つは活性水素どうしが衝突してエネルギーを失うため、衝突頻度が小さくなるよう圧力を低くする必要があった。もう一つの理由は、活性水素処理中も、MBE法ではAs雰囲気（As<sub>4</sub>あるいはAs<sub>2</sub>）で活性水素を照射しているが、雰囲気中のAsが活性水素と反応して

50

3

Asの水素化物となり、活性水素を消費してしまうため、雰囲気ガスの圧力を極力下げる必要があった。

【0011】

【課題を解決するための手段】以上の問題を解決するため、本発明では、雰囲気ガスとして化合物半導体を構成する非金属元素の水素化物ガス（V族あるいはVI族水素化物）を供給し、活性化して原子状あるいはイオン状になった水素をウエハ表面に照射して、表面の清浄化を行う。このときの全圧力は $3 \times 10^{-6}$ 気圧以上 $1/300$ 気圧以下が望ましい。このとき、金属元素の原料ガス（III族あるいはII族原料）は導入しない。

【0012】この非金属（V族あるいはVI族）水素化物雰囲気下での活性水素処理の後に、 $1/100$ 気圧（ $7.6 \text{ Torr}$ ）以上の圧力にして通常のMOCVD成長を行う。

【0013】ここで、構成非金属元素の水素化物とは、非金属元素に直接水素がボンドしているものを指し、非金属元素にボンドしたCなどに水素がボンドしているものは本特許の水素化物には含めない。

【0014】化合物を構成する非金属元素を含む水素化物ガスは、アルシン、ターシャリブチルアルシン、ホスフィン、ターシャリブチルホスフィン、アンモニア、水素化セレン、又は硫化水素である。

【0015】活性水素処理は、ウエハを $300^\circ\text{C}$ 以上 $800^\circ\text{C}$ 以下で、好ましくは $500^\circ\text{C}$ 以上に上げて行うのが望ましい。

【0016】なお、成長装置としては、活性水素発生源がMOCVD成長に必要な圧力で破壊されるのを防ぐため、あるいは活性水素発生源の存在によりMOCVD反応室の原料ガス気流が乱されるのを防ぐため、活性水素処理はMOCVD反応室とは別の真空室で行い、ウエハを高真空中もしくは水素雰囲気中で搬送してMOCVD反応室に導入し、MOCVD成長を行うとよい。

【0017】あるいは、活性水素処理後の搬送時にウエハ表面に不純物が再度付着するのを防ぐため、また工程・成長装置を簡略にするため、活性水素発生器をMOCVD反応室に付随させ、活性水素処理を行ったのち、MOCVD成長を $1/100$ 気圧以上で行う装置でもよい。

【0018】また、半導体素子は再成長に先立ち、雰囲気ガスとして化合物半導体を構成する非金属元素の水素化物ガス（V族あるいはVI族水素化物）を供給し、活性化して原子状あるいはイオン状になった水素をウエハ表面に照射して、先の成長表面の清浄化し、この後MOCVD成長法による再成長を行う。この製造方法により、再成長層の結晶品質が十分となり、不良の発生が生じることがなく、素子寿命の長い素子が提供できる。

【0019】

【発明の実施の形態】活性水素（水素原子または水素イオン）はその強い反応性によって、Alと結合した酸素

(3)

4

など、結晶中に取り込まれると非発光中心を形成する不純物を効果的に除去する。活性水素はその強い反応性により、例えば加熱したAs原料から発生するAs分子線（As<sub>2</sub>あるいはAs<sub>4</sub>）と容易に反応し、消費される。このためAs分子線照射下での活性水素処理は極めて効率が悪い。一方活性水素処理を有効に行うためには基板をある程度高温にすることが必要だが、このときAs原料を補給しないと、化合物半導体膜表面からAsが脱離し本来の組成が崩れる。

【0020】本発明では、AsH<sub>3</sub>（アルシン）など、化合物半導体構成元素を構成する非金属元素を含む水素化物雰囲気下で活性水素処理を行う。水素化物ガスはもと水素と結合しているため、活性水素と結合しにくく、非水素化物の場合に比べて水素化物ガスの圧力が高くても活性水素処理を有効に行うことができる。水素化物ガスの圧力が高いと基板表面からの構成元素の脱離がより効果的に抑えられる。

【0021】この際、もう一方の構成元素である金属原料ガスは導入しない。これは、非金属原料雰囲気で金属原料まで供給すると、結晶成長が起こってしまい、界面の不純物が除去されずに成長層の中に埋もれてしまうためである。また、例えば原料ガスとして有機金属ガスを導入した場合、有機金属が金属に解離する際に多量の水素を必要とするため、表面の不純物を除去するために必要な活性水素が消費されてしまうためである。

【0022】このように従来より真空度の低い雰囲気下で活性水素処理を行った後、圧力を通常のMOCVDを行う領域（ $1/100$ 気圧以上）に上昇させることにより、MOCVD法の成長前処理としての活性水素処理を可能にした。

【0023】本発明では、活性水素処理時とMOCVD成長時の圧力が異なることから、2つの方法を提示している。1つは活性水素処理室とMOCVD成長室を分離する方法である。これにより、容易に圧力の異なる2つの工程を組み合わせることができる。もう1つは、MOCVD反応室に付随して活性水素発生器を設ける方法である。この場合、活性水素処理を低圧で行ったのち徐々に圧力を上げてMOCVD成長を行うことにより両工程を同一反応室で行うことができる。

【0024】以下図面に従って本発明の具体例をさらに詳細に説明する。

【0025】実施例1

本実施例は、図1で示されるような、MOCVD法で作製したAlGaAs系レーザへの適用例であり、図2は成長装置の一例を示している。図2は、活性水素処理室16とMOCVD成長室18を分離した成長装置であり、まず、ウエハ10は、前室12、搬送室14を通じてMOCVD反応室18に運ばれ、1回目の成長が行われる。

【0026】すなわち、図1(a)に示すように、n型

(4)

5

GaAs 基板51上に、n型GaAsバッファ層52、n型AlGaAsクラッド層53、アンドープAlGaAs活性層54、p型AlGaAs第1クラッド層55、p型GaAsエッチングストップ層56、n型AlGaAs電流ブロック層57、n型GaAs電流ブロック層58を形成する。III族原料はTMG（トリメチルガリウム）、TMA（トリメチルアルミニウム）、V族原料はAsH<sub>3</sub>（アルシン）、n型ドーパント原料はSiH<sub>4</sub>、p型ドーパント原料はDEZ（ジエチルジンク）を用いた。温度は750℃、圧力は76 Torr（1/10気圧）である。

【0027】MOCVD反応室18から取り出したウエハ10に対し、図1（b）に示すように、n型GaAs電流ブロック層58、n型AlGaAs電流ブロック層57をp型GaAsエッチングストップ層56に達するまでエッチングし、ストライプ溝65を形成する。

【0028】次に、ウエハ10を前室12、搬送室14を通して活性水素処理室16へ導入する。ここで、基板温度を上げる前に、高温にしたAlGaAs表面からAsが脱離するのを防ぐために、ニードルバルブ23を開にしてAsH<sub>3</sub>を真空度 $1 \times 10^{-2}$  Torrになるまで導入した。基板温度を550℃にし、活性水素を導入して真空度を $1 \times 10^{-1}$  Torrにし、10分間保持する。水素ガスは活性水素発生器17によって活性化され反応室16内へ導入される。活性水素はECR（電子サイクロトロン共鳴）法で生成する。これにより、通常除去が困難であったn型AlGaAs電流ブロック層57の表面に付着した酸素、炭素、その他の不純物が効果的に除去される。

【0029】その後、ウエハ10を搬送室14を通してMOCVD反応室18に導入し、圧力76 Torr（1/10気圧）、基板温度750℃で、図1（c）のような、p型AlGaAs第2クラッド層59、p型GaAsコンタクト層60の成長を行う。さらに電極形成、チップ分割、ステムへの装着を行い半導体レーザ素子となる。

【0030】なお、活性水素の発生器17としては、ECR法を用いる他、熱フィラメントなどで励起した水素プラズマを用いてもよい。

【0031】活性水素処理中に、基板温度の上昇に伴い非金属構成原子（この場合As）が脱離することによる表面の荒れを防止するため、As水素化物であるAsH<sub>3</sub>ガスを導入した。AlGaAs成長の場合にはAsH<sub>3</sub>ガスの他、TBAs（ターシャリブチルアルシン）も適している。導入圧力はAs水素化物の圧力の方が活性水素の圧力よりも低くてもよく、逆に高くてもよい。As水素化物は水素との混合ガスとして供給してもよい。

【0032】また、搬送室14中の搬送は高真空中（ $1 \times 10^{-8}$  Torr）で行ったが、低圧の水素雰囲気（例えば10 Torr）で行ってもよく、その場合は水素の

6

流れによって搬送室中の残留ガスが除去される。

【0033】実施例1の効果を確認するため、SIMSで酸素の分析を行った。ストライプ部65（図1（b）参照）のウエハ面積に占める割合が小さいため、事実上n型GaAs電流ブロック層58とp型AlGaAs第2クラッド層59の間の再成長界面の測定となる。図3に、本実施例と、比較のため活性水素処理を行わない場合は本実施例と同じ素子のSIMS測定結果を示す。このように再成長界面の酸素濃度が減少していることが分かった。

【0034】活性水素処理時の圧力によって酸素除去効果がどのように変わるかを調べた結果を図4に示す。先程のSIMSにおいて、界面の酸素量の活性水素有無の比の圧力依存性をプロットした。図を見て分かるように、圧力が1/300気圧以下で活性水素処理の効果が2倍以上となり、1/1000気圧以下で明確に活性水素処理の効果が示されている。一方圧力が $3 \times 10^{-6}$ 気圧以下では効果が減少し2倍以下になるので、前記活性水素を照射する際の圧力は、 $3 \times 10^{-6}$ 気圧以上1/300気圧以下が適当である。

#### 【0035】実施例2

実施例1においては、活性水素処理の圧力とMOCVD成長の圧力が大幅に異なることから、活性水素処理室16とMOCVD反応室18は別に設けて、ウエハを真空中搬送していた。実施例2は、図5に示すように、MOCVD反応室18に活性水素発生器17を付随させて両方の工程を行うようにしたもので、これにより、搬送中に再度不純物が付着する可能性を取り除き、また装置の機構および工程を簡略化している。

【0036】ウエハに1回目成長、フォトリソグラフィを行う所まで、すなわち図1（a）、（b）部分については実施例1と同じである。次に、ウエハ10を前室12、搬送室14を通してMOCVD反応室18に導入する。この反応室18には、原料ガス導入口20に隣接して活性水素導入口21が設けられている。ウエハ導入時は原料ガス導入口20の手前にあるバルブ19が閉になっており、反応室の真空度は十分高くなっている。活性水素導入に先立ち、原料ガス供給バルブ19を開にして、AsH<sub>3</sub>を原料ガス導入口20から圧力が $3 \times 10^{-2}$  Torrになるまで導入する。水素ガス導入ニードルバルブ15を開にすることにより、水素ガスはフィラメントが熱されている活性水素発生器17によって活性化され、導入口21より反応室内へ導入される。活性水素処理を行う際のウエハの温度は600℃、圧力は $1 \times 10^{-1}$  Torr、時間は20分である。この時、基板面内で均一な活性水素処理を行うため基板を回転させる。回転速度は10 rpmである。

【0037】活性水素処理終了後、フィラメントの温度を下げる。水素ニードルバルブ15をさらに大きく開けて大量の水素を流し、原料ガスが活性水素発生器17に

7

入らないようにする。これにより反応室18の圧力も徐々に上昇する。

【0038】この後、マスフローコントローラー22の設定を徐々に上げて行くことにより $AsH_3$ と水素の混合ガスを原料ガス導入口20から供給し、反応室圧力を徐々に76 Torrまで上げる。それと共に、基板温度を徐々に750℃まで上昇させる。ここでは圧力上昇速度を毎秒0.1 Torrとした。基板温度750℃で5分保持した後、ウェハ上に、図1(c)で示されたp型AlGaAs第2クラッド層59、p型GaAsコンタクト層60を成長する。

【0039】なお、水素用ニードルバルブ15は反応室18からみて活性水素発生器17より遠い方に設けたが、開口部の大きく取れるバルブを活性水素発生器17と反応室の間に設置してもよい。また、活性水素処理中にAs水素化物である $AsH_3$ ガスを原料供給ラインから導入したが、導入圧力はAs水素化物の圧力の方が活性水素の圧力よりも低くてもよく、逆に高くてもよい。As水素化物は水素との混合ガスとして供給してもよい。

【0040】図5ではMOCVD反応室18は縦型だが、横型であってもよい。いずれにせよ活性水素発生器17は原料ガスの上流側に設置して、MOCVD成長時の反応ガスの堆積による汚染の影響を受けないことが望ましい。

【0041】活性水素を基板に均一に照射するために、基板回転を行うだけでなく、活性水素導入口21を複数設けるのが有効である。

【0042】水素用ニードルバルブ15の代わりに、マスフローコントローラーとバルブの組み合わせとしてもよい。

【0043】本実施例においても、図3に示すSIMSによる酸素の分析、図4に示す活性水素処理時の圧力による酸素除去効果は同様であった。

#### 【0044】実施例3

実施例3は、MOCVD法で作製したAlGaInPレーザにおいて本発明の表面処理法を適用したものである。

【0045】図6(a)に示すように、n型GaAs基板71上に、n型GaAsバッファ層72、n型AlGaInPクラッド層73、アンドープGaInP活性層74、p型AlGaInP第1クラッド層75、p型GaInPエッチングストップ層76、p型AlGaInP第2クラッド層77、p型GaInP中間バンドギャップ層78、p型GaAsコンタクト層79を形成する。III族原料としては、TMG、TMA、TMI(トリメチルインジウム)、V族原料としては、 $PH_3$ (ホスフィン)、 $AsH_3$ 、n型ドーパントとしては $SiH_4$ 、p型ドーパントとしてはDEZを用いた。温度は720℃、圧力は30 Torrである。

(5)

8

【0046】次に、図6(b)に示すように、ウェハ表面上に $SiO_2$ 膜80を形成し、これをフォトリソグラフィでストライプ状にエッチングする。この $SiO_2$ 膜80をマスクにして、p型GaAsコンタクト層79、p型GaInP中間バンドギャップ層78、p型AlGaInP第2クラッド層77をp型GaInPエッチングストップ層76に達するまでエッチングし、リッジストライプ構造83を形成する。

【0047】ここで、ウェハを、図1に示す成長装置の活性水素処理室16に導入する。活性水素処理室16に $PH_3$ を $2 \times 10^{-2}$  Torr導入し、ウェハ10の温度を550℃にした後、活性水素の照射を30分行う。活性水素はECRプラズマ法により供給した。水素導入により、活性水素処理室16の圧力は $1 \times 10^{-1}$  Torrとなる。

【0048】この後、ウェハ10を搬送室14(圧力 $1 \times 10^{-8}$  Torr以下)に導入し、MOCVD反応室18に導入する。反応室18は $H_2$ 雰囲気、圧力30 Torr、温度720℃とした後、原料ガスを流して、図6(c)のようにn型GaAs電流ブロック層81を成長する。

【0049】そして、ウェハ10をMOCVD装置18から取り出し、 $SiO_2$ 膜80上に堆積した不要なn型GaAsおよび $SiO_2$ 膜を取り除く。この後、ウェハ10を再びMOCVD反応室18に導入し、図6(d)に示すように、p型GaAsキャップ層82をMOCVD法で成長する。このときは活性水素での表面処理は省略した。なお、キャップ層82がなくてもレーザとしての動作は可能だが、ここではコンタクト面積を広げることによりコンタクト抵抗を低減するなどのためにこの層を設けている。

【0050】本実施例で行った活性水素の処理によって、n型GaAs電流ブロック層81のリッジストライプ部83近傍での平坦性が飛躍的に向上した。

【0051】ここで、活性水素処理時にP水素化物ガスとして $PH_3$ を供給したが、TBP(ターシャリブチルホスフィン)を供給してもよい。

【0052】活性層74はGaInP層のほか、AlGaInP層であってもよい。クラッド層73、75、77はAlGaInP層のほか、AlInP層であってもよい。n型電流ブロック層はGaAs層でなく、GaInP層、AlGaInP層、あるいはそれらの積層構造であってもよい。

#### 【0053】実施例4

実施例4は、AlGaInP系レーザだが、実施例1のAlGaAsと同じ溝型ストライプ構造を採用している。

【0054】従来のAlGaInP系レーザにおいては、この構造は再成長界面が活性層に近い場合、信頼性の面で前述の実施例3のリッジストライプ構造より不利

9

と言われていた。実施例4では活性水素による再成長界面クリーニングにより、実施例3のリッジストライプ構造とほぼ同等の信頼性が実現できた。

【0055】図7(a)に示すように、n型GaAs基板71上に、n型GaAsバッファ層72、n型AlGaInPクラッド層73、アンドープGaInP活性層74、p型AlGaInP第1クラッド層75、p型GaInPエッチングストップ層76、n型AlGaInP電流ブロック層85を形成する。次に、図7(b)に示すように、フォトリソグラフィによってストライプ溝86を形成する。

【0056】この状態のウエハを図5に示すMOCVD反応室18に導入する。原料ガス供給バルブ19を開にして、原料ガス導入口21より $\text{PH}_3$ を $5 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 導入し、ウエハ10の温度を $550^\circ\text{C}$ にする。活性水素は、水素ガスをフィラメントが熱されている活性水素発生器17を通すことによって発生し、導入口21よりMOCVD反応室18内へ導入される。活性水素処理時の際の圧力は $2 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ 、時間は20分である。

【0057】活性水素処理終了後、フィラメントの温度を下げる。水素ニードルバルブ15をさらに大きく開けて大量の水素を流し、原料ガスが活性水素発生器17に入らないようにする。これにより反応室18の圧力も徐々に上昇する。この後、マスフローコントローラー22の設定を徐々に上げて行くことにより、反応室圧力を徐々に $30 \text{ Torr}$ まで上げると共に、基板温度を徐々に $720^\circ\text{C}$ まで上昇させる。ここでは圧力上昇速度を毎秒 $0.2 \text{ Torr}$ とした。基板温度 $720^\circ\text{C}$ で5分保持した後、図7(c)に示すように、ウエハ上にp型AlGaInP第2クラッド層87、p型GaInP中間バンドギャップ層88、p型GaAsコンタクト層89を成長する。

【0058】本実施例4によってできた素子の発振波長は $650 \text{ nm}$ である。活性水素の処理のためにp型GaInP層78の上に再成長されたp型AlGaInP層87の膜質が良好である。そのため信頼性試験においても、 $5 \text{ mW}$   $60^\circ\text{C}$ 動作で平均故障時間 $3000$ 時間が達成できた。本素子の構造は、2回成長でもp型コンタクト層89の表面積が十分広く、また $\text{SiO}_2$ 形成など複雑な工程がないため生産が実施例3の素子よりも容易である。

#### 【0059】実施例5

実施例5は、AlGaInP系LED（発光ダイオード）であり、電極直下の無効発光を抑制するために電流阻止層を設けている。

【0060】図8(a)に示すように、n型GaAs基板101上に、n型GaAsバッファ層102、n型AlGaInPクラッド層103、アンドープGaInP活性層104、p型AlGaInPクラッド層105、

(6)

10

p型GaInPエッチングストップ層106、n型AlGaInP電流ブロック層107、n型GaInP保護層108を形成する。次に、図8(b)に示すように、フォトリソグラフィによってn型107、108のうち必要な部分以外を除去する。

【0061】そしてこのウエハを図5に示すMOCVD反応室18に導入する。その後の活性水素の処理、活性水素の処理後のMOCVD成長準備は実施例4と同じであり、その後、MOCVD反応室18において、図8(c)に示すように、ウエハ上にp型AlGaAs電流拡散層109、p型GaAsキャップ層110を成長する。

【0062】最後に、図8(c)に示すように、p型GaAsキャップ層110の上にp側電極111を蒸着し、電流阻止層107の上に円形のp側電極111、p型キャップ層110が残るようにエッチングする。また、基板裏面にはn側電極112を形成する。

【0063】電流阻止層107によって、p側電極111の直下に流れる無効電流が抑制され、電流阻止層のない場合に比べ、発光効率が上昇する。さらに、本発明の活性水素の処理によってその上のAlGaAs電流拡散層109の品質が良好になり、透明度、電流の拡散度が向上した。また、再成長界面が向上し、動作電圧（動作電流 $20 \text{ mA}$ 時）が約 $0.15 \text{ V}$ 低減した。

【0064】実施例5によってできた素子の発光波長は黄色（ $590 \text{ nm}$ ）だが、活性層104のAl成分比によって $550 \text{ nm}$ （緑）～ $650 \text{ nm}$ （赤）とすることができる。

【0065】本発明の気相成長方法は、実施例1～5として示した以外の半導体素子、例えばAlGaAs系LED、AlGaInP系LED、InGaAsP系発光素子、InGaAs系発光素子、InGaAlN系発光素子、Zn(Mg)CdSe系発光素子、AlGaAs系電子回路素子・集積回路、InGaAs系電子回路素子・集積回路、その他の半導体素子にも適用できる。なお、例えば、InGaAlN系発光素子の場合、再成長界面に対し、 $\text{NH}_3$ （アンモニア）雰囲気で活性水素処理を行う。あるいはZnMgCdSe系発光素子の場合、 $\text{H}_2\text{Se}$ （水素化セレン）雰囲気で、またZnS系発光素子の場合、 $\text{H}_2\text{Se}$ （硫化水素）雰囲気で活性水素の処理を行う。

#### 【0066】

【発明の効果】本発明は、非金属水素化物雰囲気下で活性水素による表面清浄化を行い、その後に圧力を上げてMOCVD法による結晶成長を行う。これにより、MOCVD法の成長初期表面の状態が向上し、より良質なMOCVD成長が可能になった。そのため、各種半導体素子、例えばAlGaAs系発光素子、AlGaInP系発光素子の特性が向上する。

#### 【図面の簡単な説明】

50



(7)

11

12

【図1】本発明によるAlGaAs系レーザの製造工程例を説明する図である。

【図2】本発明による気相成長装置の構成例を示す図である。

【図3】酸素濃度測定の一例を示す図である。

【図4】活性水素の処理の圧力と効果の関係を説明する図である。

【図5】本発明による気相成長装置の他の構成例を示す図である。

【図6】本発明によるAlGaInP系レーザの製造工程例を説明する図である。

【図7】本発明によるAlGaInP系レーザの他の製造工程例を説明する図である。

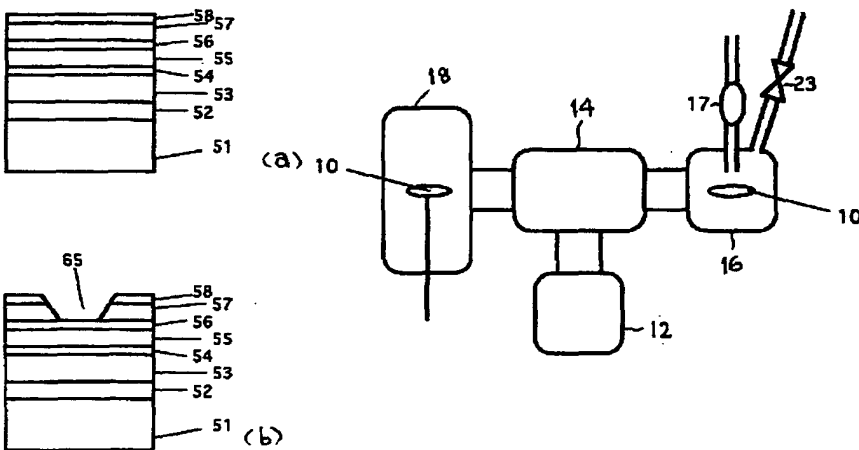
【図8】本発明によるAlGaInP系LEDの製造工程例を説明する図である。

【符号の説明】

- 10 ウエハ  
12 前室  
14 搬送室  
15 水素ニードルパブル  
16 活性水素処理室  
17 活性水素発生器  
18 MOCVD反応室  
19 原料用パブル  
20 原料導入口  
21 活性水素導入口  
65 ストライプ溝  
83 リッジストライプ構造  
86 ストライプ溝  
107 電流阻止層  
108 保護層

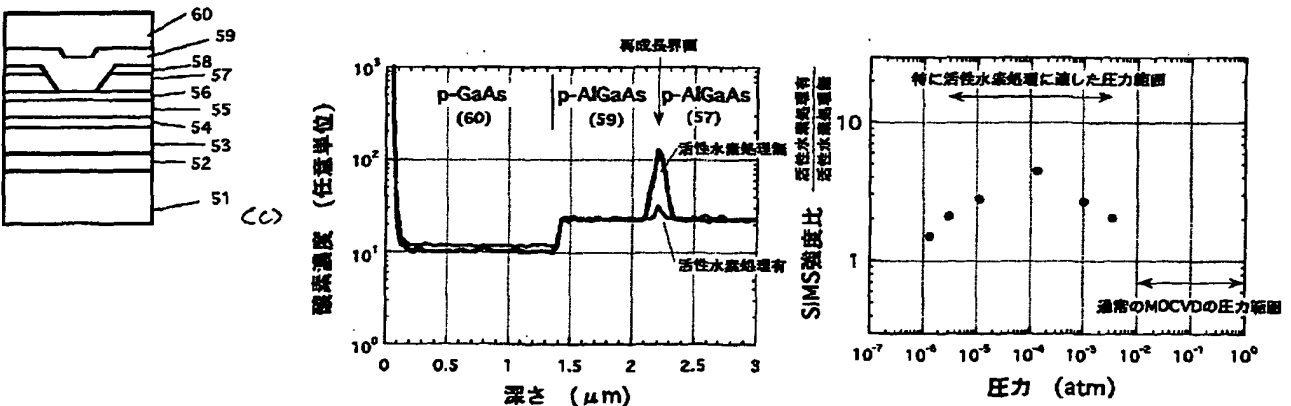
【図1】

【図2】



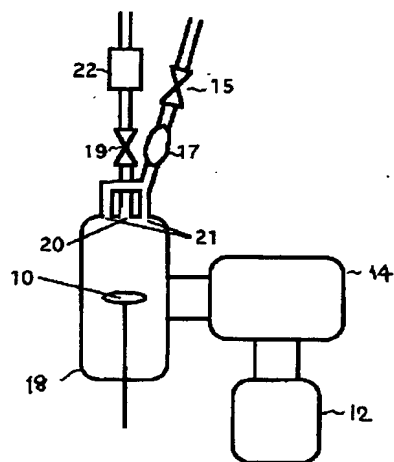
【図3】

【図4】

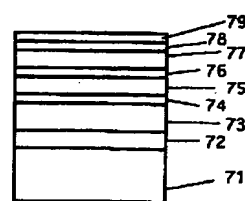


(8)

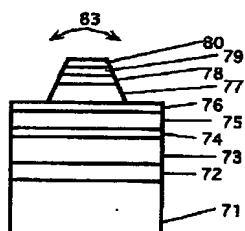
【図5】



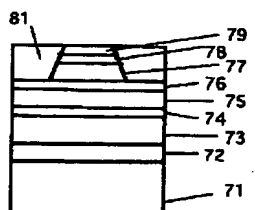
【図6】



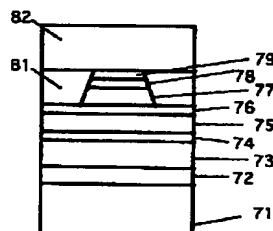
(a)



(b)

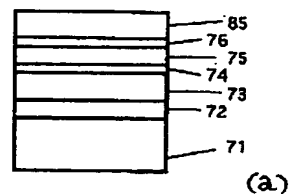


(c)

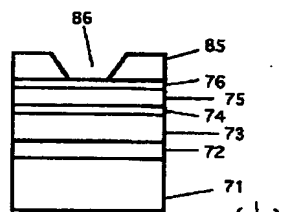


(d)

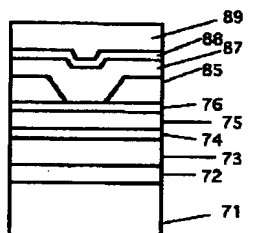
【図7】



(a)

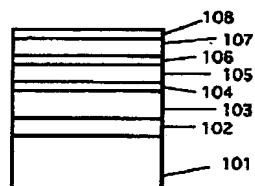


(b)

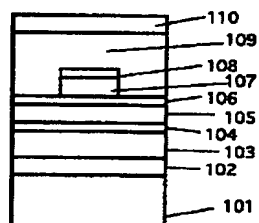


(c)

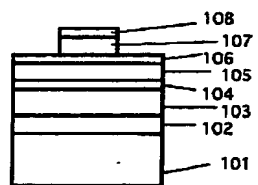
【図8】



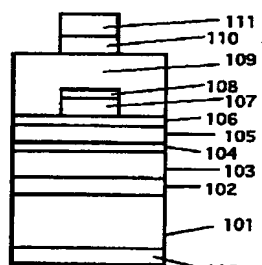
(a)



(c)



(b)



(d)